

明細書

硬化性組成物

技術分野

本発明は、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、および
5 反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる重合体を含む硬化性組成物に関し、特に、ほこり・塵などの付着を抑制し、雨筋状の汚れが付着し難い建築用シーリング材に用いる硬化性組成物に関する。

背景技術

10 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体、なかでもポリオキシプロピレン系重合体を用いた硬化性組成物は硬化によりゴム弾性体となることから、シーリング材として広く用いられている。さらに分子中に反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および/またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる重合体（以下、反応性ケイ素基含有アクリル系重合体）を混合した硬化性組成物は接着性や耐候性がより向上することから、弾性接着剤や外装用シーリング材などとして用いられている。

この反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基含有アクリル系重合体を混合した硬化性組成物を接着剤用途に用いる場合、一般に高強度の機械特性が求められている。このような特性を得るためにには反応性ケイ素基含有アクリル系重合体のガラス転移温度（以下、 T_g ）が比較的高いものが用いられている。

一方、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基含有アクリル系重合体を混合した硬化性組成物を外壁目地部のシーリング材として用いる場合、長期にわたり外壁目地の伸縮に追従することが要求されるため、一般に低モジュラスで高伸びの機械特性が求められている。このような特性を得るためにには反応性ケイ素基含有アクリル系重合体の T_g が比較的低いものが用いられている。しかし、この場合、硬化後の硬化物表面に残留タック（

ベトツキ）が残り易くなる。この残留タックのため、ほこり・塵などが付着してシーリング材表面に汚れが見られる場合がある。さらに付着したほこり・塵などが雨水によって流されて、雨筋状の汚れが見られる場合もある。このような外壁目地部のシーリング材の汚れによる意匠性の低下は近年問題となっており、ほこり・塵などの付着を抑制し、雨筋状の汚れが付着し難い外装建築用シーリング材の提供が望まれている。

このような欠点を改善する方法として、残留タックを低減させることにより、ほこり・塵などの付着を抑制する方法が提案され、例えば、有機シリコン重合体を添加する方法（特開昭55-21453号公報）、光硬化性物質を添加する方法（特開昭55-36241号公報）、液状ジエン系重合体を添加する方法（特開平1-149851号公報）、長鎖炭化水素基含有シリコン化合物を添加する方法（特開平1-188557号公報）、さらに炭化水素系化合物を添加する方法（特開平9-53011号公報）などが開示されている。しかし、これらの方法では、硬化物の物性が低下したり、配合組成や硬化条件によっては十分な効果が得られないといった欠点が依然としてあった。

発明の開示

本発明は、ほこり・塵などの付着を抑制し、雨筋状の汚れが付着し難い建築用シーリング材として用いられる硬化性組成物を提供することを目的とする。本発明者らは上記課題を解決するために銳意検討した結果、イオン界面活性剤を添加することにより、従来の物性を損なうことなく、ほこり・塵などの付着を抑制し、雨筋状の汚れが付着し難い硬化性組成物を得ることができることを見い出した。

すなわち本発明は、下記成分からなる硬化性組成物に関する。

- (1) 下記の成分（A）、成分（B）および成分（C）を含む硬化性組成物。
成分（A）：分子鎖末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体
成分（B）：平均して1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するア

クリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる重合体

成分 (C) : イオン界面活性剤

5 (2) 成分 (C) のイオン界面活性剤が陰イオン界面活性剤である (1) 記載の硬化性組成物。

(3) 成分 (C) の陰イオン界面活性剤が硫酸エステル塩系陰イオン界面活性剤である (2) 記載の硬化性組成物。

(4) 成分 (C) の硫酸エステル塩系陰イオン界面活性剤がアルキル硫酸ナトリウム塩系陰イオン界面活性剤である (3) 記載の硬化性組成物。

10 (5) 成分 (C) の陰イオン界面活性剤がフッ素系界面活性剤である (2) 記載の硬化性組成物。

(6) 成分 (C) のフッ素系界面活性剤が含フッ素アルキルスルホン酸塩である (5) 記載の硬化性組成物

15 (7) 成分 (C) のイオン界面活性剤が陽イオン界面活性剤である (1) 記載の硬化性組成物。

(8) 成分 (C) のイオン界面活性剤が含チッソ化合物である (7) 記載の硬化性組成物。

20 (9) 成分 (C) の含有量が、成分 (A) と成分 (B) の合計 100 重量部に対して、0.1 ~ 20 重量部である (1) ~ (8) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(10) (1) ~ (9) のいずれかに記載の硬化性組成物からなるシーリング材。

発明を実施するための最良の形態

本発明の成分 (A) における重合体主鎖は、一般式 (1) :

25 -R-O- (1)

(式中、R は炭素数 1 ~ 4 の 2 倍のアルキレン基)

で表される繰り返し単位が使用できるが、入手性が容易な点から、R が -CH

$\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ ーで表されるポリオキシプロピレン系の重合体が好ましい。

本発明の成分 (A) のポリオキシアルキレン系重合体の主鎖は直鎖状であつても分枝状であつてもよく、あるいはこれらの混合物であつてもよいが、高伸び特性を得るためには、直鎖状であることが好ましい。また、成分 (A) のポリオキシアルキレン系重合体には、2種以上の単量体単位が含まれていてもよいが、ポリオキシアルキレン系重合体を適度に低粘度化できる点や硬化物に適度な柔軟性を付与できる点から、上記、一般式 (1) で表される R が $\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ ーである繰り返し単位が重合体中に 50 重量%以上であり、80 重量%以上であり、90 重量%以上であることが特に好ましい。

本発明の成分 (A) における重合体主鎖の製造方法は特に限定されることはなく、例えば、以下の方法があげられる。

[1] KOH のようなアルカリ触媒による重合法、

[2] 有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物ーポルフィリン錯体触媒による重合法（例えば、特開昭 61-215623 号公報参照）、

[3] 複合金属シアン化物錯体触媒による重合法（例えば、特公昭 46-27250 号、特公昭 59-15336 号、米国特許 3278457 号、米国特許 3278458 号、米国特許 3278459 号、米国特許 3427256 号、米国特許 3427334 号、米国特許 3427335 号各公報参照）、

[4] フオスファゼンを用いた重合法（例えば、特開平 11-60723 号公報参照）、

[5] 水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体を塩基性化合物、例えば KOH、NaOH、KOC₂H₅、NaOCH₃などの存在下、2 官能以上のハロゲン化アルキル、例えば CH₂Cl₂、CH₂Br₂ などによる鎖延長する方法、

[6] 水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体を 2 官能や 3 官能のイソシアネート化合物によって鎖延長する方法、
などがあげられる。

これらのうち、〔3〕の複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、〔4〕のフォスファゼンを用いた重合法は、着色がほとんどなく、分子量分布が狭く高分子量で低粘度のポリオキシアルキレン系重合体が得られるので好ましい。

反応性ケイ素基を本発明の成分（A）のポリオキシアルキレン系重合体末端に導入する方法としては、公知の方法で行なうことができる。すなわち、例えば、以下の方法があげられる。

〔7〕 末端に水酸基などの官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体と、この官能基に対して反応性を示す活性基と不飽和基とを有する化合物を反応させるか、もしくは不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により、末端不飽和基含有ポリオキシアルキレン系重合体を得る。ついで、この末端不飽和基に反応性ケイ素基を有するヒドロシラン化合物を作用させてヒドロシリル化を行なう。

〔8〕 〔7〕と同様にして得られた不飽和基含有ポリオキシアルキレン系重合体にメルカプト基と反応性ケイ素基とを有する化合物を反応させる。

〔9〕 末端に水酸基、エポキシ基、イソシアネート基などの官能基（以下、Y官能基）を有するポリオキシアルキレン系重合体に、このY官能基に対して反応性を示す官能基（以下、Y'官能基）と反応性ケイ素基とを有する化合物を反応させる。このY'官能基を有するケイ素化合物としては、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのメルカプト基含有シラン類、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのエポキシシラン類、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどのビニル型不飽和基含有シラン類、 γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどの塩素原子含有シラン類、 γ -イ

ソシアネートプロピルトリエトキシシラン、マーイソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、マーイソシアネートプロピルトリメトキシシランなどのようなイソシアネート含有シラン類、メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、トリエトキシシランなどのようなハイドロシラン類などが具体的に例示されるが、これらに限定されるものではない。

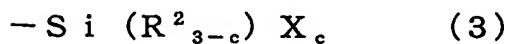
本発明の成分 (A) のポリオキシアルキレン系重合体末端に導入される反応性ケイ素基は特に限定されるものではなく、代表的なものを示すと、例えば、一般式 (2) :



(式中、 R^1 及び R^2 は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}$ で表されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ここで R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は0、1、2または3を示し、 b は0、1または2を示し、 m は0～19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。)

で表される基があげられる。

上記一般式 (2) で表される反応性ケイ素基は、経済性などの点から、一般式 (3) :



(式中、 c は0、1または2を示し、 R^2 、 X は前記に同じ。)

で表される基がより好ましい。

上記一般式 (2) の X で示される加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば好適に使用できる。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基

、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取扱い易いという点から、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が特に好ましい。

この加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1～3個結合することができ、 $(a + \Sigma b)$ は1～5の範囲であることが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合などによりケイ素原子が連結した反応性ケイ素基の場合には、20個程度あってもよい。

反応性ケイ素基としては、特に制限されないが、具体的には、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、メチルジイソプロポキシシリル基などがあげられる。これらの中では、反応性、貯蔵安定性、硬化後の機械特性などから、メチルジメトキシシリル基が特に好ましい。

本発明の成分(A)の分子量分布は特に制限されないが、同じ分子量の重合体であるならば、分子量分布の狭い重合体の方が粘度が低くなるため、得られる硬化性組成物の作業性も向上する。このことから、分子量分布(M_w/M_n)は1.6以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましく、1.4以下であることが特に好ましい。

本発明の成分(A)の数平均分子量は8,000～50,000であることが好ましく、10,000～30,000であることがより好ましく、16,000～25,000であることが特に好ましい。数平均分子量が8,000未満では得られる硬化物の破断時伸び特性が不足し、50,000以上では反応性ケイ素基濃度が低くなりすぎて硬化速度が低下する。また、重合体の粘度が高くなりすぎて、取扱いが困難となるため好ましくない。

ここで、成分(A)の数平均分子量は、JIS K 1557の水酸基価の測定方法と、JIS K 0070のよう素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析に

より、直接的に末端基濃度を測定し、ポリオキシアルキレン系重合体の構造（末端数、使用した重合開始剤によって定まる）を考慮して求めた数平均分子量（末端基分子量）に相当する分子量と定義している。数平均分子量の相対測定法として、一般的に、ゲルパーミエーション（以下、G P C）測定により求めたポリスチレン換算分子量と上記末端基分子量の検量線を作成し、G P C測定の分子量を末端基分子量に換算して求めることが可能である。不飽和基含有ポリオキシアルキレンなど反応性ケイ素基導入前の重合体分子量と反応性ケイ素基が導入された重合体の分子量を比較すると、通常、反応性ケイ素基が導入された重合体の分子量が少し大きくなる傾向にあるが、成分（A）の硬化反応が進行しない限り大差はない。

本発明の成分（B）は、アクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位を重合させて得られる平均して1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体である。（ここで、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸および／またはメタクリル酸を示す。）

本発明の成分（B）の単量体単位である（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位は、一般式（4）：



（式中、R³は水素原子またはメチル基、R⁴は炭素数1～30のアルキル基を示す。）

で表すことができる。

上記一般式（4）のR⁴としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、ラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ビフェニル基などがあげられる。なお、一般式（4）で表される単量体は1種類でもよく、2種類以上用いてもよい。また、本発明の成分（A）との相溶性の観点から、一般式（4）のR⁴の炭素数は10以上のアルキル基で表される単量体を用いることが好ましいが、必ずしも用いなくてもよく、一般式（4）のR⁴の炭素数が1～

9のアルキル基で表される単量体から選んで用いてもよい。

本発明の成分（B）の重合体における（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位としては、従来公知のものが広く使用でき、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ミリスチル、（メタ）アクリル酸セチル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸ビフェニルなどをあげることができる。

本発明の成分（B）の分子鎖は、実質的に1種または2種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位からなるが、実質的に上記単量体単位からなるとは、成分（B）に存在する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位の割合が50重量%以上、好ましくは70重量%以上あることを意味し、成分（B）には（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位のほかに、これらと共に重合性を示す単量体単位が含有されていてもよい。例えば、アクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含む単量体、ポリオキシエチレンアクリレート、ポリオキシエチレンメタクリレートなどのポリオキシエチレン基を含む単量体、そのほかに、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどの単量体単位などがあげられる。

本発明の成分（B）の単量体組成は、本発明の硬化性組成物を建築用シリング材として用いるような場合には、作業性や低モジュラス、高伸びの機械物性が求められるので、 T_g が比較的低いものが用いられ、0℃以下、より好ましくは-20℃以下の T_g を有する成分（B）が得られる単量体組成が好ましい。

本発明の成分（B）は、GPC測定によるポリスチレン換算での数平均分子量が3,000～100,000のものが取り扱いの容易さの点から好ましく、より好ましくは6,000～30,000のもの、特に8,000～20,000のものが硬化物の伸び物性が改善されかつ耐候性、作業性が良好であることから特に好ましい。

本発明の組成物（B）は、通常のビニル重合の方法などによって得ることができる。例えば、ラジカル反応やリビングラジカル重合による溶液重合法や塊状重合法などによって重合させることで得ることができるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。反応は通常、前記単量体およびラジカル開始剤、溶剤などを加えて50～150℃で反応させることにより行われる。

ラジカル開始剤の例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリック)アシッド、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、アゾビスイソ酪酸アミジン塩酸塩、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-tert-ブチルなどの有機過酸化物系開始剤があげられるが、重合に使用する溶媒の影響を受けない、爆発の危険性が低いなどの点から、アゾ系開始剤の使用が好ましい。

重合は溶剤中で行なってもよい。溶剤の例としては、エーテル類、炭化水素類、エステル類などの非反応性の溶剤が好ましい。

本発明の成分（B）の重合体中に反応性ケイ素基を導入する方法としては種々の方法がある。例えば、

[10] 重合性不飽和基と反応性ケイ素基を有する化合物を、前記一般式(4)で表される単量体とともに共重合させる方法。

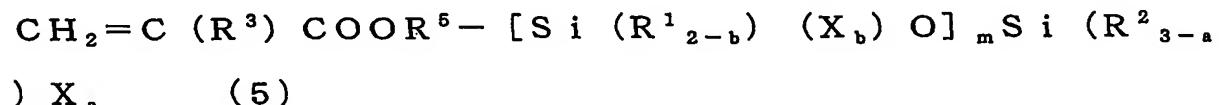
[11] 重合性不飽和基と反応性官能基(以下、Z基)を有する化合物(例えば、アクリル酸)を前記一般式(4)で表される単量体とともに共重合させ、5ついで得られた共重合体を反応性ケイ素基とZ基と反応する官能基(以下、Z'基)を有する化合物(例えば、イソシアネート基と- $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基を有する化合物)と反応させる方法。

[12] 反応性ケイ素基を含有するアソビスニトリル化合物やジスルフィド化合物を開始剤として、前記一般式(4)で表される単量体を共重合させる方法10。

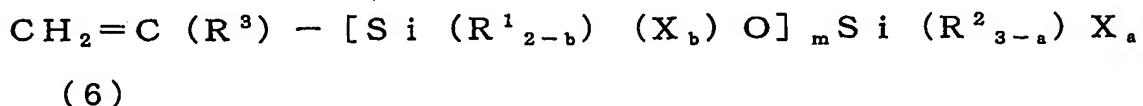
[13] リビングラジカル重合法によって前記一般式(4)で表される単量体を共重合させた後、分子鎖末端に反応性ケイ素基を導入する方法。

などがあげられるが、特にこれらに限定されるものではなく、[10]～[13]の方法を任意に組み合わせることも可能である。

[10] の方法に記載の重合性不飽和基と反応性ケイ素基とを有する化合物は、例えは、一般式(5)：



(式中、 R^5 は炭素数1～6の2価のアルキレン基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、
20 X 、 a 、 b 、 m は前記と同じ。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。)また一般式(6)：



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 a 、 b 、 m は前記と同じ。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。)
25 で表すことができる。

なお、上記各一般式において、 R^1 、 R^2 または X がそれぞれ2個以上存在す

る場合には、それらは同一であっても、異なっていてもよい。

上記一般式（5）または一般式（6）で表される単量体としては、例えば、
5 ヴー-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、マー-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、マー-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のマー-
メタクリロキシプロピルポリアルコキシシラン、マー-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、マー-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、マー-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のマー-アクリロキシプロピルポリアルコキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルキルポリアルコキシシランなどがあげられる。

10 なお、一般式（5）および一般式（6）で表される単量体は、1種類でもよく、
2種以上を併用して用いてもかまわない。

〔11〕の方法に記載のZ基およびZ'基の例としては、種々の基の組み合わせがあるが、例えば、Z基としてアミノ基、水酸基、カルボン酸基を、Z'基としてイソシアネート基をあげることができる。また、別の一例として、特開昭54-36
15 395号公報、特開平1-272654号公報、特開平2-214759号公報に記載されているように、Z基としてはアリル基、Z'基としてはヒドロシリル基をあげることができる。この場合、例えば、8族遷移金属の存在下で、ヒドロシリル化反応により、Z基とZ'基とを結合させることができる。

〔12〕の方法に記載の反応性ケイ素基を含有するアゾビスニトリル化合物やジスルフィド化合物としては、特開昭60-23405号公報、特開昭62-7040
20 5号公報などに開示されているアルコキシシリル基を含有するアゾビスニトリル化合物やアルコキシシリル基を含有するジスルフィド化合物を例としてあげができる。

〔13〕に記載の方法としては、例えば、特開平9-272714号公報などに開示されている方法を用いることができる。

成分（B）に含有される反応性ケイ素基の数は、特に限定されるものではないが、成分（B）中に平均して1分子中に少なくとも1個以上あることが好ましく、さ

らに、硬化性、コストなどの点から1. 1～5個あることがより好ましい。

本発明の成分(C)のイオン界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤および/または陽イオン界面活性剤を用いることでシーリング材表面の埃付着性を改善することができる。陰イオン界面活性剤としては、硫酸エステル塩系陰イオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤が挙げられる。

硫酸エステル塩系陰イオン界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、従来公知のものを使用することができるが、塩形成のイオンがナトリウムであるものが好ましく、例えば、具体的には、アルキル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルケニルエーテル硫酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルケニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩などがあげられ、ほこり・塵などの付着の抑制、雨筋汚染抑制の点からアルキル硫酸ナトリウム塩が特に好ましい。

このような硫酸ナトリウム塩系陰イオン界面活性剤の具体例としては、例えば、『エマール』(花王(株)製)、『ペーソフト』(日本油脂(株)製)、『ハイテノール』、『モノゲン』(第一工業製薬(株)製)、『ニューコール』(日本乳化剤(株)製)などの商品名で市販されているものがあげられる。

フッ素系陰イオン界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、従来公知のものを使用することができるが、含フッ素アルキルスルホン酸塩であるものが好ましく、ほこり・塵などの付着の抑制、雨筋汚染抑制の点から塩形成のイオンがアルカリ金属或いはアンモニウムであるものが特に好ましい。具体的には、含フッ素アルキルスルホン酸カリウム、含フッ素アルキルスルホン酸ナトリウム、含フッ素アルキルスルホン酸リチウム、含フッ素アルキルスルホン酸アンモニウムが挙げられる。

このようなフッ素系界面活性剤の具体例としては、例えば、『EF-102』(ペルフルオロオクタンスルホン酸カリウム)、『EF103』(ペルフルオロオク

タンスルホン酸ナトリウム)、『EF-105』(ペルフルオロオクタンスルホン酸リチウム)、『EF-104』(ペルフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム) (何れも (株) ジエムコ製)

さらに、陽イオン界面活性としては、特に限定されるものではなく、従来公知の
5 ものを使用することができるが、含チッソ化合物が好ましい。具体的には、ハロゲン化長鎖アルキルトリメチルアンモニウム、アルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルイミダゾリン、アルキルアンモニウムハイドロオキサイドが挙げられる。また、ほこり・塵などの付着の抑制、雨筋汚染抑制の点からアルキルイミダゾリン化合物が特に好ましい。

10 このような、含チッソ陽イオン界面活性剤の例としては、例えば、『コータミン
24P』(塩化ラウリルトリメチルアンモニウム)、『コータミン86Pコンク』
(塩ステアリルトリメチルアンモニウム)、『コータミン60W』(塩化セチルトリメチルアンモニウム)、『コータミンD86P』(塩化ジステアリルジメチルアンモニウム)、『コータミンD2345P』(塩化ジアルキル(12~18)ジメチルアンモニウム) (何れも、花王(株) 製) 『テクスノールR5』(アルキルベンジルアンモニウム)、『テクスノールIL55』(アルキルイミダゾリン)、『テクスノールL7』(アルキルアンモニウムハイドロオキサイド) (何れも、日本
15 乳化剤(株) 製) が挙げられる。

本発明の成分(C)のイオン界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併
20 用してもかまわない。また、その外観は液体であっても、固形、フレーク状あるいは粉末であってもかまわない。

本発明の成分(A)、成分(B)および成分(C)の含有割合は、重量比で
、成分(A) : 成分(B) は 90 : 10 ~ 10 : 90 であることが好ましく、
25 80 : 20 ~ 20 : 80 であることがより好ましく、特に耐候性と作業性の両立から、75 : 25 ~ 55 : 45 であることが特に好ましい。成分(C)の使用量は、成分(A)と成分(B)の合計100重量部に対して、成分(C)を
0.1 ~ 20 重量部の割合で添加することが好ましい。成分(C)の使用量が

0. 1重量部未満ではほこり・塵などの付着抑制の効果が得られず、20重量部より多いと耐候性の低下、成分(C)の硬化物表面へのブリードによるほこり・塵などの付着抑制の効果が損なわれる。

本発明の硬化性組成物は、従来公知の各種縮合触媒の存在下でシロキサン結合を5 形成することにより架橋・硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作製することができる。

このような縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレートなどの4価のスズ化合物類、オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫、フェルザチック酸スズなどの2価のスズ化合物類、モノブチル錫トリスオクトエートやモノブチル錫トリイソプロポキシドなどのモノブチル錫化合物やモノオクチル錫化合物などのモノアルキル錫類、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類、カルボン酸ビスマス、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸鉛、カルボン酸バナジウム、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸セリウム、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸亜鉛、カルボン酸アルミニウムなどのカルボン酸(2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、オレイン酸、ナフテン酸など)金属塩、あるいはこれらと後述のラウリルアミンなどのアミン系化合物との反応物および混合物、ジルコニウムテトラア

セチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂肪族第一アミン類、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二アミン類、トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三アミン類、トリアリルアミン、オレイルアミンなどの脂肪族不飽和アミン類、ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類、および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸などとの塩、ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物、過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂、過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -

アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどをあげることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーンなどのアミノ基を有するシランカップリング剤、などのシラノール縮合触媒、さらにはフェルザチック酸などの脂肪酸や有機酸性リン酸エステル化合物など他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒などが例示できる。酸性触媒の有機酸性リン酸エステル化合物としては、 $(CH_3O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(CH_3O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_2H_5O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_2H_5O)-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_3H_7O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_3H_7O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_4H_9O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_4H_9O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_8H_{17}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_8H_{17}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_{10}H_{21}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{10}H_{21}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_{13}H_{27}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{13}H_{27}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_{16}H_{33}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{16}H_{33}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(HO-C_6H_{12}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(HO-C_6H_{12}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(HO-C_8H_{16}O)-P(=O)(-OH)$ 、 $(HO-C_8H_{16}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $[(CH_2OH)(CHOH)O]_2-P(=O)(-OH)$ 、 $[(CH_2OH)(CHOH)C_2H_4O]_2-P(=O)(-OH)_2$ 、 $[(CH_2OH)(CHOH)C_2H_4O]-P(=O)(-OH)_2$ などがあげられるが、例示物質に限定されるものではない。

これら有機酸類とアミンの併用系は、触媒活性が高くなるため、使用量を減少できる観点でより好ましい。有機酸とアミン併用系の中では、酸性リン酸エステルとアミン、有機カルボン酸とアミン、特に有機酸性リン酸エステルとアミン、脂肪族カルボン酸とアミンの併用系は、触媒活性がより高く、速硬化性の観点で好ましい

5 。

これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この縮合触媒の配合量は、本発明の成分(A)と成分(B)の総量100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、0.5~5重量部がさらに好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。なお、特に限定はされないが、錫系硬化触媒が硬化性を制御し易い点で好ましい結果を与える。

15 また、本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、アミン系化合物と同様に、上記のアミノ基を有するシランカップリング剤を助触媒として使用することも可能である。このアミノ基含有シランカップリング剤は、加水分解性ケイ素基とアミノ基とを有する化合物であり、この加水分解性ケイ素基としては既に例示した基をあげることができるが、メトキシ基、エトキシ基などが加水分解速度の点から好ましい。加水分解性ケイ素基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。

20 これらのアミン化合物の配合量は、本発明の成分(A)と成分(B)の総量100重量部に対して0.01~50重量部程度が好ましく、さらに0.1~20重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量がこの範囲を下回ると、硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が充分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量がこの範囲を上回ると、ポットライフが短くなり過ぎる場合があり、作業性の点から好ましくない。

これらのアミン化合物は1種類のみで使用してもよく、2種類以上を混合して使用してもよい。

さらに、アミノ基やシラノール基をもたないケイ素化合物を助触媒として添加してもかまわない。これらのケイ素化合物は、特に限定されるものではないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシランなどが好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低成本であり、入手が容易であるために最も好ましい。

このケイ素化合物の配合量は、本発明の成分(A)と成分(B)の総量100重量部に対して0.01～20重量部程度が好ましく、0.1～10重量部がさらに好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると、硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

なお、硬化触媒・硬化剤の種類や添加量は目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。また、本発明の成分(A)の反応性ケイ素基の反応性によっても硬化触媒・硬化剤の種類や添加量を変えることが可能であり、反応性が高い場合は0.01～1重量部の少量の範囲で充分硬化させることができる。

本発明の硬化性組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。接着付与剤を添加すると、外力により目地幅などが変動することによって、シーリング材がサイディングボードなどの被着体から剥離する危険性をより低減することができる。また、場合によっては接着性向上の為に用いるプライマーの使用の必要性がなくなり、施工作業の簡略化が期待される。シランカップリング剤の具体例としてはアミノ基や、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等の官能基をもったシランカップリング剤が例示でき、その具体例としては

、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのイソシアネート基含有シラン類、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有シラン類、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのメルカプト基含有シラン類、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシランなどのエポキシ基含有シラン類、 β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス (2-メトキシエトキシ) シラン、N- β - (カルボキシメチル) アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのカルボキシシラン類、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシランなどのビニル型不飽和基含有シラン類、 γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのハロゲン含有シラン類、トリス (トリメトキシシリル) イソシアヌレートなどのイソシアヌレートシ

ラン類などをあげることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、ロックイソシアネートシラン、シリル化ポリエステルなどもシランカップリング剤として用いることが
5 できる。

このシランカップリング剤の配合量は、本発明の成分(A)の100重量部に対し、0.1～20重量部の範囲で使用される。特に、0.5～10重量部の範囲で使用することが好ましい。本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理
10 条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

シランカップリング剤以外の接着性付与剤の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネット類、芳香族ポリイソシアネートなどがあげられる。

15 上記接着性付与剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

本発明の硬化性組成物には、各種可塑剤を必要に応じて用いてもよい。可塑剤を後述する充填材と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填材を混合できたりするためより有利となるが、必ずしも添加しなければならないものではない。可塑剤としては特に限定されるものではないが、物性の調整、性状の調節などの目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシルなどの非芳香族二塩基酸エステル類、オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチルなどの脂肪族エステル類、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどのポリアルキレンジリコールのエステル類、トリクレジルホスフェート、ト

リブチルホスフェートなどのリン酸エステル類、トリメリット酸エステル類、ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレンなどのポリスチレン類、ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン、塩素化パラフィン類、アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、などの炭化水素系油、プロセスオイル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体などのポリエーテル類、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤類、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などの2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類、アクリル系可塑剤をはじめとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類などがあげられる。

なかでも数平均分子量が500～15,000の重合体である高分子可塑剤は、添加することにより、該硬化性組成物の粘度やスランプ性および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキッド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。なお、限定されるものではないがこの高分子可塑剤は、官能基を有していても、有していないてもかまわない。

上記高分子可塑剤の数平均分子量を500～15,000と記載したが、好ましくは800～10,000であり、より好ましくは1,000～8,000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流失し、初期の物性を長期にわたり維持できず、アルキッド塗装性が改善できない。また、分子量が高すぎるとき粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

これら高分子可塑剤の中ではポリエーテル系可塑剤と（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体可塑剤が高伸び特性あるいは高耐候性の点から好ましい。（メ

タ) アクリル酸アルキルエステル系重合体の合成法は、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマーなどをあげることができる。後者のアクリル系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法 (U S P 4 4 1 4 3 7 0 、特開昭59-6207、特公平5-58005、特開平1-313522、U S P 5 0 1 0 1 6 6 各公報参照) にて製造される。その例としては特に限定されるものではないが東亜合成品の『UPシリーズ』などがあげられる (工業材料1999年10月号参照)。勿論、他の合成法としてリビングラジカル重合法をもあげることができる。この方法によれば、その重合体の分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことから好ましく、さらには原子移動ラジカル重合法がより好ましいが、これに限定されるものではない。

高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されるものではないが、粘度の点から狭いことが好ましく、1.8未満が好ましい。1.7以下がより好ましく、1.6以下がなお好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。

上記高分子可塑剤を含む可塑剤は、単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよいが、必ずしも必要とするものではない。また必要によっては高分子可塑剤を用い、物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤をさらに併用してもかまわない。

なお、これら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

可塑剤を用いる場合の使用量は、特に限定されるものではないが、本発明の成分(A)と成分(B)の総量100重量部に対して、5~150重量部、好ましくは10~120重量部、さらに好ましくは20~100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しにくく、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する傾向がある。

本発明の硬化性組成物には、各種充填材を必要に応じて用いてもよい。充填材としては、特に限定されるものではないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソ

ウ土、白土、シリカ（フュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸など）、カーボンブラックのような補強性充填材、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、べんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーンなどのような充填材、石綿、ガラス繊維およびガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどのような繊維状充填材などが挙げられる。

これら充填材のうちでは沈降性シリカ、フュームドシリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。

特に、これら充填材で、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

さらに、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の硬化性組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステルなどの有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤などの各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸などの脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウムなどの塩、そして、それら脂肪酸のア

ルキルエステルがあげられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸などと、それらのナトリウム塩、カリウム塩などのスルホン酸型陰イオン界面活性剤などがあげられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1～20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1～5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

炭酸カルシウムを用いる場合、特に限定されるものではないが、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性などの改善効果を特に期待する場合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や增量、コストダウンなどを目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されるものではないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が1.5～50 m^2/g のものが好ましく、2～50 m^2/g が更に好ましく、2.4～50 m^2/g がより好ましく、3～50 m^2/g が特に好ましい。比表面積が1.5 m^2/g 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や增量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

なお、比表面積の値とは、測定方法としてJIS K 5101に準じて行なった空気透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。）による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器SS-100型を用いるのが好ましい。

5 これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2種以上を併用してもよい。特に限定されるものではないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が1. 5 m² / g以上の中質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大いに期待できる。

10 充填材を用いる場合の添加量は、本発明の成分（A）と成分（B）の総量100重量部に対して、充填材を5～1, 000重量部の範囲で使用するのが好ましく、20～500重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40～300重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、1, 015 00重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以上を併用してもよい。

さらに、物性の大きな低下を起こすことなく軽量化、低コスト化を図ることを目的として、微小中空粒子をこれら補強性充填材に併用してもよい。

20 このような微少中空粒子（以下バルーンという）は、特に限定されるものではないが、「機能性フィラーの最新技術」（CMC）に記載されているように、直径が1 mm以下、好ましくは500 μm以下、更に好ましくは200 μm以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体があげられる。特に、真比重が1. 0 g / cm³以下である微少中空体を用いることが好ましく、さらには0. 5 g / cm³以下である微少中空体を用いることが好ましい。

25 前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーンなどが、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン

、ジルコニアバルーン、カーボンバルーンなどが例示できる。これらの無機系バルーンの具体例として、シラスバルーンとしてイヂチ化成製のウインライト、三機工業製のサンキライト、ガラスバルーンとして日本板硝子製のカルーン、住友スリーエム製のセルスターZ-28、EMERSON&CUMING製のMICRO B ALLOON、PITTSBURGE CORNING製のCELAMIC GLASSMODULES、3M製のGLASS BUBBLES、シリカバルーンとして旭硝子製のQ-CEL、太平洋セメント製のE-SPHERES、フライアッシュバルーンとして、PFAMARKETING製のCEROSPHERES、FILLITE U. S. A製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA製のHOLLOW ZIRCONIUM SPHEES、カーボンバルーンとして呉羽化学製クレカスフェア、GENERAL TECHNOLOGIES製カーボスフェアが市販されている。

前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示でき、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレンーアクリル系バルーンが例示できる。また、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバルーンでも良く、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしてもよい。

これらの有機系バルーンの具体例として、フェノールバルーンとしてユニオンカーバイド製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOONS、エポキシバルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES、尿素バルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES VF-O、サランバルーンとしてDOW CHEMICAL製のSARAN MICROSPHERES、日本フィラメント製のエクスパンセル、松本油脂製薬製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーンとしてARCO POLYMERS製のDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE、BAS

F WYANDOTE製の EXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS、架橋型スチレンーアクリル酸バルーンには日本合成ゴム製の SX 863 (P) が、市販されている。

上記バルーンは単独で使用しても良く、2種以上を混合して用いてもよい。さらに、これらバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リグニン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリプロピレングリコールなどで分散性および配合物の作業性を改良するために処理したものも使用することができる。これらの、バルーンは配合物を硬化させた場合の物性のうち、柔軟性および伸び・強度を損なうことなく、軽量化させコストダウンするため使用される。

バルーンの含有量は、特に限定されるものではないが、本発明の成分 (A) と成分 (B) の総量 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 50 重量部、更に好ましくは 0.1 ~ 30 重量部の範囲で使用できる。この量が 0.1 重量部未満では軽量化の効果が小さく、50 重量部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある。またバルーンの比重が 0.1 以上の場合は 3 ~ 50 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 30 重量部が好ましい。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。

物性調整剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン類、ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメチシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプト

プロピルメチルジメトキシシランなどの官能基を有するアルコキシシラン類、シリコーンワニス類、ポリシロキサン類などがあげられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の硬化性組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりすることができる。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の硬化性組成物には、硬化物の物性を変えるなど、必要に応じてシラノール含有化合物を添加してもよい。シラノール含有化合物とは、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、および／または、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成する化合物のことをいう。これらは一方のみを用いてもよいし、両化合物を同時に用いてもよい。

シラノール含有化合物の一つである分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、特に限定されるものではなく、下記に示す化合物、

(CH₃)₃SiOH、(CH₃CH₂)₃SiOH、(CH₃CH₂CH₂)₃SiOH
 、(n-Bu)₃SiOH、(sec-Bu)₃SiOH、(tert-Bu)₃SiOH、(tert-Bu)₂Si(OH)₂、(C₅H₁₁)₃SiOH、(C₆H₁₃)₃SiOH、(C₆H₅)₃SiOH、(C₆H₅)₂Si(CH₃)OH、(C₆H₅)₂Si(CH₃)₂OH、(C₆H₅)₂Si(C₂H₅)OH、C₆H₅Si(C₂H₅)₂OH、C₆H₅CH₂Si(C₂H₅)₂OH、C₁₀H₇Si(CH₃)₂OH
 (ただし、上記式中C₆H₅はフェニル基を、C₁₀H₇はナフチル基を示す。)

などのような(R")₃SiOH (ただし式中R"は同一または異種の置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基)で表わすことができる化合物が例示できる。なかでも、入手が容易であり、硬化の点から分子量の小さい(CH₃)₃SiOHなどが好ましい。

上記、分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、反応性ケイ素基を有する重合体の反応性ケイ素基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

また、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成することができる化合物は、特に限定されるものではないが、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-メチル-5-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、N-(tert-ブチルジメチルシリル)N-メチルトリフルオロアセトアミド、(N, N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(N, N-ジエチルアミノ)トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N-(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、n-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル)化物、(CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃、(CH₃)₃SiNSi(CH₃)₂、アリロキシトリメチルシラン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、N-(tert-ブチルジメチルシリル)N-メチルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、N-(tert-ブチルジメチルシリル)N-メチルトリフルオロアセトアミド、(N, N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(N, N-ジエチルアミノ)トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N-(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、n-オクタノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル)化物、ペン

31

タエリスリトルのテトラ（トリメチルシリル）化物、N, O-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、N-（トリメチルシリル）アセトアミド、トリメチルシリルフェノキシド、n-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス（トリメチルシリル）化物、トリメチロールプロパンのトリス（トリメチルシリル）化物、ペンタエリスリトルのトリス（トリメチルシリル）化物、ペンタエリスリトルのテトラ（トリメチルシリル）などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

この水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成することができる化合物は、貯蔵時、硬化時あるいは硬化後に水分と反応することにより、分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成する。このようにして生成した分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、上述のように反応性ケイ素基を有する重合体の反応性ケイ素基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

シラノール含有化合物の添加量は、硬化物の期待物性に応じて適宜調整可能である。シラノール含有化合物は、本発明の成分（A）と成分（B）の総量100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.3～20重量部、さらに好ましくは0.5～10重量部添加することができる。0.1重量部未満では添加効果が現れず、50重量部以上では架橋が不十分になり、硬化物の強度やゲル分率が低下する。

シラノール含有化合物を添加する時期は特に限定されるものではなく、重合体の製造時に添加してもよく、硬化性組成物の作製時に添加してもよい。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を改善するため25にチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加してもよい。

垂れ防止剤としては特に限定されるものではないが、例えば、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウ

ム、ステアリン酸バリウムなどの金属石鹼類などがあげられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光硬化性物質を添加してもよい。光硬化性物質とは、光の作用によって短時間に、分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。この光硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性（ベトツキ）を低減できる。この光硬化性物質は、光をあてることにより硬化し得る物質であるが、代表的な光硬化性物質は、例えば室内の日の当たる位置（窓付近）に1日間、室温で静置することにより硬化させることができる物質である。

この種の化合物には、有機单量体、オリゴマー、樹脂あるいはそれらを含む組成物など多くのものが知られており、その種類は特に限定されるものではないが、例えば、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂などがあげられる。

不飽和アクリル系化合物としては、具体的には、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコールなどの低分子量アルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類、ビスフェノールA、イソシアヌル酸などの酸あるいは上記低分子量アルコールなどをエチレンオキシドやプロピレンオキシドで変性したアルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類、主鎖がポリエーテルで末端に水酸基を有するポリエーテルポリオール、主鎖がポリエーテルであるポリオール中でビニル系モノマーをラジカル重合することにより得られるポリマーポリオール、主鎖がポリエステルで末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、主鎖がビニル系あるいは（メタ）アクリル酸系重合体であり、主鎖中に水酸基を有するポリオール等の（メタ）アクリル酸エステル類、ビスフェノールA型やノボラック型などのエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させることにより得られるエポキシアクリレート系オリゴマー類、ポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有（メタ）アクリレートなどを反応させることにより得られる分子鎖中にウレタン結合および（メタ）アクリル基を有するウレタンアクリレ

一ト系オリゴマーなどがあげられる。

ポリケイ皮酸ビニル類とは、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂であり、ポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したもののほか、多くのポリケイ皮酸ビニル系誘導体があげられる。

5 アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液のほか「感光性樹脂」（昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、93頁～、106頁～、117頁～）に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。

10 上記の光硬化性物質の中では、取り扱いが容易であるという理由で不飽和アクリル系化合物が好ましい。

光硬化性物質は、本発明の成分（A）と成分（B）の総量100重量部に対して0.01～20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部以上では物性への悪影響が出ることがある。なお、ケトン類、15 ニトロ化合物などの増感剤やアミン類等の促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて空気酸化硬化性物質を添加してもよい。空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化できる不飽和基を有する化合物である。この空気酸化硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性（ベトツキ）を低減できる。本発明における空気酸化硬化性物質は、空気と接触させることにより硬化し得る物質であり、より具体的には、空気中の酸素と反応して硬化する性質を有するものである。代表的な空気酸化硬化性物質は、例えば空気中で室内に1日間静置することにより硬化させることができる。

25 空気酸化硬化性物質としては、例えば、桐油、アマニ油等の乾性油、これら乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコーン樹脂、1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリ

ブタジエンを、C5～C8ジエンの重合体や共重合体、さらには該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが具体例としてあげられる。これらのうちでは桐油、ジエン系重合体のうちの液状物（液状ジエン系重合体）やその変性物が特に好ましい。

上記液状ジエン系重合体の具体例としては、ブタジエン、クロロブレン、イソブレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合又は共重合させて得られる液状重合体や、これらジエン系化合物と共に重合性を有するアクリロニトリル、ステレンなどの单量体とジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR、SBRなどの重合体や更にはこれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら液状ジエン系化合物のうちでは液状ポリブタジエンが好ましい。

空気酸化硬化性物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また空気酸化硬化性物質と同時に酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果を高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウムなどの金属塩やアミン化合物などが例示される。

空気酸化硬化性物質は、本発明の成分（A）と成分（B）の総量100重量部に対して0.01～20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部以上では物性への悪影響が出ることがある。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」（235～242）などに記載された種々のものがあげられるが、これらに限定されるものではない。具体例としては、例えば、MARK PEP-36、MARK AO-23などのチオエーテル系（以上いずれも旭電化工業製）、Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos P-E PQ（以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカ

ルズ製) などのようなリン系酸化防止剤などがあげられる。なかでも、以下に示すようなヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-
 5 一ブチル-4-エチルフェノール、モノ (又はジ又はトリ) (α -メチルベンジル)
) フェノール、2, 2' -メチレンビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェ
 ノール)、2, 2' -メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノー
 ル)、4, 4' -ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)
 、4, 4' -チオビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 5
 10 -ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロ
 キノン、トリエチレングリコールビース- [3- (3-tert-ブチル-5-メ
 チル-4ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビ
 ス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネ
 ート]、2, 4-ビス- (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3, 5-
 15 -ジ-tert-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル
 -テトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
 プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-
 -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3- (3
 , 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N
 20 ' -ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒド
 ロシンナマミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフ
 ォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリ
 ス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、ビス (3,
 25 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) カル
 シウム、トリス- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イ
 ソシアヌレート、2, 4-2, 4-ビス [(オクチルチオ) メチル] o-クレゾー
 ル、N, N' -ビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェ

ニル) プロピオニル] ヒドラジン、トリス (2, 4-ジ-*t* *e* *r* *t*-ブチルフェニル) フォスファイト、2- (5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- [2-ヒドロキシ-3, 5-ビス (α , α -ジメチルベンジル) フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール、2- (3, 5-ジ-*t* *e* *r* *t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (3-*t* *e* *r* *t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (3, 5-ジ-*t* *e* *r* *t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (3, 5-ジ-*t* *e* *r* *t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2' -ヒドロキシ-5' -*t* *e* *r* *t*-オクチルフェニル) -ベンゾトリアゾール、メチル-3- [3-*t* *e* *r* *t*-ブチル-5- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート-ポリエチレングリコール (分子量約300) との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2- (3, 5-ジ-*t* *e* *r* *t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2-n-ブチルマロン酸ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2, 4-ジ-*t* *e* *r* *t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t* *e* *r* *t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどがあげられる。

商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH (以上いずれも20 大内新興化学工業製)、MARK AO-30、MARK AO-40、MARK AO-50、MARK AO-60、MARK AO-616、MARK AO-635、MARK AO-658、MARK AO-80、MARK AO-15、MARK AO-18、MARK 328、MARK AO-37 (以上いずれも旭電化工業製)、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRG 25 ANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-133

0、IRGANOX-1425WL (以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、Sumilizer GM、Sumilizer GA-80 (以上いずれも住友化学製) などが例示できるがこれらに限定されるものではない。

酸化防止剤は後述する光安定剤と併用してもよく、併用することによりその効果をさらに発揮し、特に耐熱性が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75 (以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) などを使用しても良い。

酸化防止剤の使用量は、本発明の成分 (A) と成分 (B) の総量100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性改善の効果が少なく、10重量部以上では効果に大差がなく経済的に不利である。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光安定剤を添加してもよい。光安定剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」(235～242) などに記載された種々のものがあげられるが、これらに限定されるものではない。

光安定剤の中でも、紫外線吸収剤が好ましく、具体的には、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213などのようなベンゾトリアゾール系化合物やチヌビン1577などのようなトリアジン系、CHIMASSORB 81などのようなベンゾフェノン系、チヌビン120などのようなベンゾエート系化合物 (以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) などが例示できる。

また、ヒンダードアミン系化合物も好ましく、例えば、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ [{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、N, N'-ビス(3アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-

ピペリジル)アミノ] - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、コハク酸 - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリディニル) エステルなどがあげられる。

商品名で言えば、チヌビン 622 LD、チヌビン 144、CHIMASSORB 5 944 LD、CHIMASSORB 119 FL、Irgafos 168、(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、MARK LA-52、MARK LA-57、MARK LA-62、MARK LA-67、MARK LA-63、MARK LA-68、MARK LA-82、MARK LA-87、(以上いずれも旭電化工業製)、サノール LS-770、サノール LS-765、サ 10 ノール LS-292、サノール LS-2626、サノール LS-1114、サノール LS-744、サノール LS-440 (以上いずれも三共製) などが例示できるがこれらに限定されるものではない。

さらに紫外線吸収剤とヒンダードアミン系化合物の組合せはより効果を発揮することがあるため、特に限定はされるものではないが併用してもよく、併用すること 15 が好ましいことがある。

光安定剤は前述した酸化防止剤と併用してもよく、併用することによりその効果をさらに発揮し、特に耐候性が向上することができるため特に好ましい。予め光安定剤と酸化防止剤を混合してあるチヌビン C353、チヌビン B75 (以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) などを使用してもよい。

光安定剤の使用量は、本発明の成分 (A) と成分 (B) の総量 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部の範囲であることが好ましい。0.1 重量部未満では耐候性改善の効果が少なく、10 重量部以上では効果に大差がなく経済的に不利である。

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物としては、例え 25 ば、難燃剤、硬化性調整剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用しても

よい。

このような添加物の具体例は、例えば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。

5. 本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製しても良く、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整しても良い。2成分型にすると、2成分の混合時に着色剤を添加することができ、例えば、サイディングボードの色に合わせたシリーリング材を提供する際に、限られた在庫で豊富な色揃えをすることが可能となるなど、市場から要望されている多色化対応が容易となり、低層建物用などにより好ましい。着色剤は、例えば顔料と可塑剤、場合によっては充填材を混合しペースト化したもの用いると作業し易い。また、更に2成分の混合時に遮延剤を添加することにより硬化速度を作業現場にて微調整することができる。

15 本発明の硬化性組成物の用途は、特に限定されるものではないが、建築用シリーリング材、複層ガラス用シリーリング材、車両用シリーリング材など建築用または工業用シリーリング材などの用途に利用可能であり、特に耐候性、ほこり付着抑制、雨筋汚染抑制が必要な外装建築用シリーリング材として有用である。

実施例

20 以下に、実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

合成例 1

窒素雰囲気下、105°Cに加熱したトルエン50g中に、メチルメタクリレート14.5g、ブチルアクリレート68.5g、ステアリルメタクリレート15g、
25 ヴーメタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン2g、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.5g、トルエン20gを溶かした溶液を5時間かけて滴下し、その後1時間加熱攪拌を行なって、GPC測定によるポリスチレン換

算での数平均分子量が約 18,000 の平均して 1 分子中に反応性ケイ素基を少なくとも 1 個有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル重合体 (重合体 1、T_g : -41°C) のトルエン溶液を得た。

合成例 2

5 搪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量が 20,000 の直鎖状ポリプロピレングリコール 500 g、ヘキサン 10 g を加えて 90°C で共沸脱水を行なった。ヘキサンを減圧留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒 20 μl (白金換算で 5 重量% のイソプロパノール溶液) を加え、攪拌しながらジメトキシメチルシラン 4.6 g をゆっくりと滴下した。この後、90°C で 2 時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下で留去して、末端に反応性ケイ素基を少なくとも 1 個有するポリオキシプロピレン系重合体 (重合体 2)を得た。

15 この重合体 2 と合成例 1 で得られた重合体 1 を固形分重量比 70/30 で混合した後、溶剤を留去して重合体混合物を得た。

実施例 1

合成例 2 で得られた重合体混合物 100 重量部に対して、可塑剤として数平均分子量 3,000 のポリプロピレングリコール 55 重量部、炭酸カルシウム (白石工業 (株)、商品名: 白艶華 CCR) 120 重量部、酸化チタン (石原産業 (株)、商品名: タイペーク R-820) 20 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成 (株)、商品名: ディスパロン #6500) 2 重量部、紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株)、商品名: チヌビン 327) 1 重量部、光安定剤 (三共 (株)、商品名: サノール LS770) 1 重量部、硫酸エステル塩系陰イオン界面活性剤 (花王 (株)、商品名: エマール 2F (ラウリル硫酸ナトリウム)) 3 重量部を計量、混合して充分に混練りした後、小型 3 本ペイントロールに 3 回通した。この後、ビニルトリメトキシシラン (日本ユニカ (株)、商品名: A-171) 2 重量部、アミノシラン化合物 (日本ユニカ (株)、商品名: A-1120) 3 重量

部、硬化剤（日東化成（株）, 商品名：ネオスタンU-220）2重量部を加えて混練りすることにより硬化性組成物（組成物1）を得た。

実施例2

実施例1のエマール2Fにかえて、フッ素系界面活性（（株）ジェムコ、商品名：EF-102（ペルフルオロオクタンスルホン酸カリウム）3重量部を添加した以外は、実施例1と同様の方法で硬化性組成物（組成物2）を得た。

実施例3

実施例1のエマール2Fにかえて、フッ素系界面活性（（株）ジェムコ、商品名：EF-103（ペルフルオロオクタンスルホン酸ナトリウム）3重量部を添加した以外は、実施例1と同様の方法で硬化性組成物（組成物3）を得た。

実施例4

実施例1のエマール2Fにかえて、フッ素系界面活性（（株）ジェムコ、商品名：EF-104（ペルフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム）3重量部を添加した以外は、実施例1と同様の方法で硬化性組成物（組成物4）を得た。

実施例5

実施例1のエマール2Fにかえて、含チッソ陽イオン界面活性（日本乳化剤（株））、商品名：テクスノールIL55（アルキルイミダゾリン）6重量部を添加した以外は、実施例1と同様の方法で硬化性組成物（組成物5）を得た。

比較例1

実施例1の硫酸エステル塩系陰イオン界面活性剤を用いなかつたほかは実施例1と同様に操作して硬化性組成物（組成物6）を得た。

ほこり付着・雨筋汚染性の評価

実施例1で得られた組成物1および比較例1で得られた組成物6を、厚さ3mmの型枠に充填して、23°Cで3日間静置後、続いて50°Cで4日間加熱することによりゴム状シート硬化物を得た。このゴム状シート硬化物から35mm×60mmの評価用サンプルを切り出し、雨筋曝露によるほこり付着性評価試験を実施した。なお、雨筋曝露とは、100mm×300mm×1mmのアルミ基材に評価用サ

ンブルを貼り付けて垂直に曝露し、上部のアルミ性の並板からほこりを含んだ汚染物質を雨水によって曝露サンプルに流下させることにより、ほこり付着性を促進する曝露方法である。

5か月間雨筋曝露を行なった結果を表1に示す。また、初期残留タック、アスカ
5 ー A硬度、Persoz硬度、色差によるほこり付着状態を測定した結果を表1
に合わせて示す。

表1

		実施例1	比較例1
硫酸エステル塩系 陰イオン界面活性剤		3重量部	—
初期残留タック		△	△
アスカー A硬度		14.2	10.6
Persoz硬度		17	16
雨筋曝露 5か月後	目視での汚染性	◎	△
	ほこり付着性 (曝露前後の色差 ΔL)	5.23	19.06

硫酸エステル塩系陰イオン界面活性剤：エマール2F（花王（株）製）
〔ラウリル硫酸ナトリウム〕

10 初期残留タック：硬化性組成物を23℃で7日養生させて、
硬化物表面のベトツキを指触にて評価
<評価基準>
△；ベトツキがかなりあり、指に粘着するレベル。
15 ○△；若干のベトツキはあるが、僅かに指に粘着するレベル。
○；殆どベトツキはなく良好なレベル。

20 Persoz硬度：シーラント表面にボール上で振り子を振らせ、
その回数を測定
(振り子の振る回数が多いほど、硬度が大きい)

25 ほこり付着性：雨筋曝露前後の評価用サンプル表面の色相差
 $\Delta L = (\text{曝露前の色相}(L1)) - (\text{曝露後の色相}(L2))$
(ΔL 値が小さいほど、曝露前後の色相変化が少ない。
すなわち、ほこりの付着が少ない。)

目視での汚染性

◎：凝視しても、シーラント表面に殆ど汚染性物質がない状態。（優）

○：シーラント表面に均一に僅かな汚れがあるが、遠めでは汚れが判別できない状態。（良）

○△；遠めでも若干汚れていることが分かるレベル。（可）

△：遅めも汚れていることがはっきり分かるレベル。 (不可)

実施例 2～5 で得られた組成物 2～5 および比較例 1 で得られた組成物 6 を、厚さ 3 mm の型枠に充填して、23℃で 3 日間静置後、続いて 50℃で 4 日間加熱することによりゴム状シート硬化物を得た。このゴム状シート硬化物から 35 mm × 60 mm の評価用サンプルを切り出し、JIS 45° 曝露を行い、シーラントのほこり付着性を確認した。

9か月間 JIS 45° 曝露を行った結果を表 2 に示す。また、初期残留タック、アスカーハード度、Persoz 硬度、色差によるほこり付着状態を測定した結果を表 2 に合わせて示す。

表 2

		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
ペルフルオロオクタノンスルホン酸塩	カリウム塩 (EF-102; ジェムコ(株)製)	3 重量部	—	—	—	—
	ナトリウム塩 (EF-103; ジェムコ(株)製)	—	3 重量部	—	—	—
	アンモニウム塩 (EF-104; ジェムコ(株)製)	—	—	3 重量部	—	—
アルキルイミダゾリン (テクスノール IL55; 日本乳化剤(株)製)	—	—	—	—	6 重量部	—
初期残留タック	△	△	△	○△	△	△
アスカーハード度	7.0	8.5	7.0	8.1	9.2	
Persoz 硬度	19	18	18	15	18	
45° 曝露 9 か月後	目視での汚染性	○	○△	○△	○△	△
	ほこり付着性 (曝露前後の色差 ΔL)	13.23	15.17	15.76	15.92	17.35

なお、上記実施例 1 と実施例 2～5 は別の機会に実験を行っているので、比較例 1 のサンプルは 2 回作成している(実施例 1 との対比用と実施例 2～5 との対比用

4 4

)。そして、2回の実験シリーズで用いた合成例2の重合体混合物は2回作製しているが、分子量や反応性ケイ素基の含有量が実験誤差により微妙に違っていたと考えられる。それは、本来2回の比較例1のデータは一致すべきものであるが、表1の比較例1と表2の比較例1の結果を比べると差が認められるからである。

5 産業上の利用可能性

本発明はほこり・塵などの付着が抑制され、また雨筋状の汚れが付着し難い建築用シーリング材に有用な硬化性組成物を提供することができる。

10

15

20

25

請求の範囲

1. 下記の成分 (A) 、成分 (B) および成分 (C) を含む硬化性組成物。

成分 (A) : 分子鎖末端に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体

5 成分 (B) : 平均して 1 分子中に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる重合体

成分 (C) : イオン界面活性剤

2. 成分 (C) のイオン界面活性剤が陰イオン界面活性剤である請求項 1 記載の硬化性組成物。

3. 成分 (C) の陰イオン界面活性剤が硫酸エステル塩系陰イオン界面活性剤である請求項 2 記載の硬化性組成物。

4. 成分 (C) の硫酸エステル塩系陰イオン界面活性剤がアルキル硫酸ナトリウム塩系陰イオン界面活性剤である請求項 3 記載の硬化性組成物。

15 5. 成分 (C) の陰イオン界面活性剤がフッ素系界面活性剤である請求項 2 記載の硬化性組成物。

6. 成分 (C) のフッ素系界面活性剤が含フッ素アルキルスルホン酸塩である請求項 5 記載の硬化性組成物

7. 成分 (C) のイオン界面活性剤が陽イオン界面活性剤である請求項 1 記載の硬化性組成物。

8. 成分 (C) のイオン界面活性剤が含チッソ化合物である請求項 7 記載の硬化性組成物。

9. 成分 (C) の含有量が、成分 (A) と成分 (B) の合計 100 重量部に対して、0.1～20 重量部である請求項 1～8 のいずれかに記載の硬化性組成物

25 。

10. 請求項 1～9 のいずれかに記載の硬化性組成物からなる建築用シーリング材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08L71/02, C08L33/06, C08K5/42, C09K3/10, F16J15/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08L71/02, C08L33/06, C08K5/42, C09K3/10, F16J15/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-193343 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims; Par. Nos. [0025] to [0027] (Family: none)	1-10
A	JP 2003-055432 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 26 February, 2003 (26.02.03), Claims; Par. No. [0028] (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search
26 August, 2004 (26.08.04)Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-096195 A (Kaneka Corp.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims; Par. No. [0083] (Family: none)	1-10
A	JP 2002-194204 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims; full text (Family: none)	1-10
A	JP 09-031400 A (Toagosei Co., Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims; full text & GB 2303632 B & FR 2737212 A1	1-10
A	JP 07-173404 A (Kaneka Corp.), 11 July, 1995 (11.07.95), Claims; full text (Family: none)	1-10
A	JP 2001-011422 A (Konishi Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims; full text (Family: none)	1-10
A	JP 59-217757 A (Kaneka Corp.), 07 December, 1984 (07.12.84), Claims; full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl' C08L71/02, C08L33/06, C08K5/42, C09K3/10, F16J15/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl' C08L71/02, C08L33/06, C08K5/42, C09K3/10, F16J15/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-193343 A (積水化学工業株式会社)、 1999.07.21、特許請求の範囲及び段落番号【0025】 ～【0027】、(ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-055432 A (横浜ゴム株式会社)、 2003.02.26、特許請求の範囲及び段落番号【002 8】、(ファミリーなし)	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.08.2004

国際調査報告の発送日

14.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

中島 庸子

4 J 3346

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 2003-096195 A (鐘淵化学工業株式会社)、 2003. 04. 03、特許請求の範囲及び段落番号【008 3】、(ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-194204 A (旭硝子株式会社)、 2002. 07. 10、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーな し)	1-10
A	JP 09-031400 A (東亞合成株式会社)、 1997. 02. 04、特許請求の範囲及び全文、& GB 230 3632 B & FR 2737212 A1	1-10
A	JP 07-173404 A (鐘淵化学工業株式会社)、 1995. 07. 11、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーな し)	1-10
A	JP 2001-011422 A (コニシ株式会社)、 2001. 01. 16、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーな し)	1-10
A	JP 59-217757 A (鐘淵化学工業株式会社)、 1984. 12. 07、特許請求の範囲及び全文、(ファミリーな し)	1-10